

JP10209073/pn

L7 ANSWER 1 OF 1 JAPIO COPYRIGHT 2000 JPO
ACCESSION NUMBER: 1998-209073 JAPIO
TITLE: FORMATION OF BARRIER FILM
INVENTOR: UENO KAZUYOSHI
PATENT ASSIGNEE(S): NEC CORP, JP (CO 000423)
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC
JP 10209073		A19980807	Heisei	(6) H01L021-28

JP

APPLICATION INFORMATION

ST19N FORMAT: JP1997-7644 19970120
ORIGINAL: JP09007644 Heisei
SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined
Applications, Vol. 98, No. 8

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: (6) H01L021-28
SECONDARY: (6) H01L021-3205

ABSTRACT:

PURPOSE: TO BE SOLVED: To form an ultra-thin barrier film suitable for ultra-miniaturization of an LSI, by maintaining with good coverage the SWiXNy, WCxNy films which assure stable amorphous conditions up to a higher temperature than WNx film by the existing plasma CVD.
CONSTITUTION: Ny, WCxNy films are deposited on a substrate with a CVD method by reaction between WF6 gas and hydrocarbon such as dichlorocycane or methane, and ammonia or nitrogen source such as a nitrogen plasma under the condition of a reaction rate rule at the substrate surface. Since the nitrogen plasma controls the gas phase reaction, the area isolated from the substrate 3 is excited and the plasma is blown to the substrate 3 with a pressure difference between the CVD chamber 1 and the plasma blowing port 22 to execute reaction at the substrate surface.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10-209073

(43) 公開日 平成 10 年 (1998) 8 月 7 日

(51) Int. Cl. ⁶
H01L 21/28
21/3205

識別記号 庁内整理番号
301

F I
H01L 21/28
21/88

301 R
M

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数 3 OL (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平 9-7644

(22) 出願日 平成 9 年 (1997) 1 月 20 日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目 7 番 1 号

(72) 発明者 上野 和良

東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

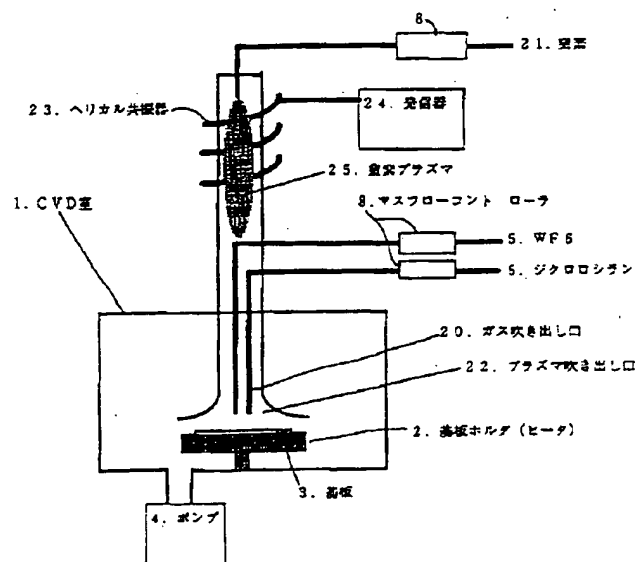
(74) 代理人 弁理士 菅野 中

(54) 【発明の名称】 バリア膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 従来のプラズマ CVD による $W\text{N}_x$ 膜より高温までアモルファス状態が安定な WSi_3N_4 , WC_3N_4 膜をカバレッジ良く維持でき、LSI の微細化に適した超薄バリア膜を形成する。

【解決手段】 WF_6 ガスと、ジクロロシランあるいはメタンなどの炭化水素、それにアンモニアもしくは、窒素プラズマなどの窒素源を基板表面の反応律速の条件で反応させ、CVD により WSi_3N_4 , WC_3N_4 膜を基板 3 に堆積する。窒素プラズマは、気相中での反応を抑制するため、基板 3 から離れた場所で励起し、CVD 室 1 とプラズマ吹き出し口 22 の間の圧力差で基板 3 に吹き付けて、基板表面で反応させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Wを含む原料ガスをシラン、ジクロロシラン、もしくはメタン、エタン、プロパン等の炭化水素のいずれかのガスと、窒化プラズマ、 NH_3 プラズマ、窒素ガス、 NH_3 ガス、ヒドラジン、ジメチルヒドラジン等の窒素供給源の少なくとも一つとを反応させて、 WSi_3N_4 、あるいは WC_xN_y の薄膜を堆積することを特徴とするバリア膜の形成方法。

【請求項2】 Wを含むガスとして、 $\text{W}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5))_6$ 、もしくは $\text{W}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5))_4$ を用い、 SiH_4 、もしくは CH_4 のいずれかのガスとの反応によって WSi_3N_4 、あるいは WC_xN_y の薄膜を堆積することを特徴とするバリア膜の形成方法。

【請求項3】 前記窒素供給源となる窒素プラズマ、アンモニアプラズマ等を、基板への堆積が行われる箇所から離れた領域で発生させ、これを基板の表面に供給することを特徴とする請求項1又は2に記載のバリア膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置に用いるバリア膜の形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体装置においては、集積度の向上にともなって、サイズの縮小化が進められている。それに伴って、コンタクトホールや配線幅が縮小されるが、相対的に縦方向のサイズが縮小されないため、アスペクト比（縦／横のサイズ比）が大きくなってきている。コンタクトホールは、2.56MbDRAMの場合、そのアスペクト比は4以上となる。また、配線形成法としても、タマシシ法という溝埋め込みが盛んになってきている。これは、配線の溝を絶縁膜に形成し、その溝に金属を埋め込む方法であるが、微細なエッチングが難しい銅配線の形成方法として注目されている。

【0003】従来、コンタクトホールや溝に対してバリア膜として、 TiN をスパッタ法で堆積するのが一般的であるが、高アスペクト比になると、十分に側面や底面に膜が堆積できないため、CVD法が用いられている。例えば、特開昭63-317676号公報には、プラズマCVDによる WN 膜、 WSi_3N_4 膜の堆積が示されている。また、特開平1-298717号公報には、目的は異なるが、タングステン膜の堆積の途中に窒素プラズマ処理を加えて、 WN 層を形成する方法が開示されている。これらの方法は、Wよりもバリア性に優れた WN を形成するものである。前者の例では、 WN 膜は、無粒構造であることが述べられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来の WN 膜は確かにW膜よりもバリア性が高くなるが、アモルファス構造から700℃程度で結晶化することが知られている。ま

た、850℃で窒素がWから乖離することが相図からわかっている。このような膜の構造変化によって、バリア性が劣化する。

【0005】また、図7に示すような従来の方法によれば、マスフローコントローラ8で制御して窒素1とWF₆をCVD室1内に供給し、電極26と基板ホルダ2とに高周波電源27にて電圧を印加して基板3上にプラズマ28を発生するプラズマCVDを用いているため、気相中での反応が頻繁に生じる。このようなプラズマCVDでは、気相中に生じた生成物が基板の縁側に物理的に降り積もるため、スパッタ法と同様に一般にカバレッジが劣化し、非常に高アスペクト比のコンタクトホールや、溝にバリア膜を均一に堆積するのに適していない。

【0006】一方、デバイス面では、コンタクトホール断面積、配線断面積の減少により、配線金属のW、Cuなどに比較して高抵抗なバリア膜が厚い場合、配線抵抗が上昇する問題がある。0.25ミクロンサイズ以下のデバイスでは、バリア膜厚は、20nm程度以下にする必要がある。従って、従来よりも薄くて、カバレッジの良いバリア膜が必要となる。

【0007】本発明の目的は、従来のバリア膜の形成方法の問題を解決し、微細なコンタクトホール、配線溝にバリア膜を形成しても、実効的な抵抗値の上昇の問題がなく、かつ高温まで安定なバリア膜の形成方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明に係るバリア膜の形成方法は、Wを含む原料ガスをシラン、ジクロロシラン、もしくはメタン、エタン、プロパン等の炭化水素のいずれかのガスと、窒化プラズマ、 NH_3 プラズマ、窒素ガス、 NH_3 ガス、ヒドラジン、ジメチルヒドラジン等の窒素供給源の少なくとも一つとを反応させて、 WSi_3N_4 、あるいは WC_xN_y の薄膜を堆積する。

【0009】また本発明に係るバリア膜の形成方法は、Wを含むガスとして、 $\text{W}(\text{N}(\text{CH}_3))_6$ 、もしくは $\text{W}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5))_4$ を用い、 SiH_4 、もしくは CH_4 のいずれかのガスとの反応によって WSi_3N_4 、あるいは WC_xN_y の薄膜を堆積する。

【0010】また前記窒素供給源となる窒素プラズマ、アンモニアプラズマ等を、基板への堆積が行われる箇所から離れた領域で発生させ、これを基板の表面に供給する。

【0011】

【作用】本発明に係るバリア膜の形成方法によれば、 WSi_3N_4 膜、あるいは WC_xN_y 膜を堆積する。これらの膜は、従来の WN に比較して、 Si 、 C の存在によって結晶化が阻害されるため、より高温までアモルファス状態が安定で、拡散パスがなくバリア性が向上する。

【0012】また従来のプラズマCVDでは、気相反応

によって形成した WN_x が堆積するため、カバレッジが良くないが、本発明によれば、カバレッジ劣化の要因となる気相中での反応を抑制し、表面で SiH_4 、 CH_4 などを反応させる表面反応律速領域の条件を使うことによって、カバレッジ良くアモルファス状の $WSiN_x$ 膜、 WCN_x 膜を堆積することが可能となる。

【0013】さらに、本発明によれば、プラズマを反応チャンバーから離れたところで発生させ、表面近傍に直接供給することで、カバレッジを劣化させる気相中での反応を抑制することにより、従来のプラズマCVDより10 もカバレッジを向上することができる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図により説明する。

【0015】（実施形態1）図1は、本発明の実施形態1に係るバリア膜の形成方法を実施するために用いた成膜装置を示す構成図である。

【0016】図1において、本発明の実施形態1に係るバリア膜の形成方法は、Wを含む原料ガスをシラン、ジクロロシラン、もしくはメタン、エタン、プロパン等の炭化水素のいずれかのガスと、窒化プラズマ、 NH_3 プラズマ、窒素ガス、 NH_3 ガス、ヒドラジン、ジメチルヒドラジン等の窒素供給源の少なくとも一つとを反応させて、 $WSiN_x$ あるいは WCN_x の薄膜を基板に堆積することを特徴とするものである。

【0017】図1において、本発明の実施形態1に係るバリア膜の形成方法を実施するため、CVD室1に設置した基板ホルダ2上に基板3を固定し、基板3を基板ホルダ2により650℃に加熱する。そして、CVD室1内をポンプ4により一旦真空排気した後、マスフローコントローラ8により流量を制御して、 WF_6 ガス5、ジクロロシラン6、アンモニア7をそれぞれ流量1.5 sccm、100 sccm、100 sccmでCVD室1内に導入する。プロセス中におけるCVD室1内の圧力は、50 Paに設定したとき、基板3への膜堆積の堆積速度は、100 nm/分であった。

【0018】実施形態1において、基板3上に堆積した膜を組成分析した結果、その組成は、 $WSiN_x$ （ $x=1.7$ 、 $y=0.3$ ）であり、その膜はアモルファス状であった。

【0019】この $WSiN_x$ 膜を図2に示すような、直径0.3ミクロンのn型Si拡散層9のコンタクトとして堆積する場合について説明する。

【0020】図2（a）に示すように、n型Si拡散層9に達するスルーホールの内側壁及び底部に、コンタクトメタルとしてTi10を付着させる。ここで、スルーホールの底部には、Ti10を10 nmの膜厚に堆積させる。

【0021】次に図2（b）に示すように、前述の $WSiN_x$ 膜11をTi10上に堆積する。 $WSiN_x$ 膜1

1の膜厚は、スルーホールの底部で20 nmになるようにする。

【0022】次に図2（c）に示すように、Cu膜12をスルーホールの部分にCVDにより堆積し、配線加工する。Cu膜12は、 $WSiN_x$ 膜11及びTi10を介してn型Si拡散層9に接続する構造になっている。図2（c）に示す構造のものをサンプルとして用いて、接合リーク電流特性を、熱処理温度を変化させて測定した。また、コンタクト抵抗の熱処理による変化を測定した。

【0023】この $WSiN_x$ 膜11のカバレッジ（底の膜厚/上面の膜厚）は70パーセントであった。一方、比較対象としての従来のプラズマCVDによる WN_x 膜では、40パーセントのカバレッジであった。

【0024】図3は、本発明の実施形態1に係るバリア膜を用いた抵抗13の熱処理温度依存性を表している。比較のため、 WF_6 ガスと窒素ガスのプラズマCVDによって堆積した従来の WN_x 膜を用いた抵抗14を示している。従来の WN_x 膜では、800℃から（コンタクト）抵抗14が上昇した。850℃では、急激に抵抗14が増加した。同時にリーク電流特性も劣化した。

【0025】一方、本発明の実施形態1に係る方法で作成した $WSiN_x$ 膜の場合、850℃でも（コンタクト）抵抗13の上昇は、見られなかった。また、リーク電流特性も変化しなかった。

【0026】850℃で熱処理した本発明の実施形態1に係る $WSiN_x$ 膜をX線回折で調べたところ、アモルファス構造が保たれていた。一方、従来の WN_x 膜は、700℃で結晶化しており、850℃では、Wのピークが観察され、膜の分解が生じていた。

【0027】本実施形態1では、 WF_6 を用いているが、これに代えて、 $W(N(CH_3)_2)_x$ 、 $W(N(C_2H_5)_2)_x$ を用いても良い。また、ジクロロシランを用いているが、これに代えてシランを用いても良く、さらには、これらに代えて、メタン、エタン、プロパン等の炭化水素のいずれかのガスを用いてもよい。また、アンモニア（ NH_3 ガス）を用いているが、これに代えて、窒化プラズマ、 NH_3 プラズマ、窒素ガス、ヒドラジン、ジメチルヒドラジン等の窒素供給源の少なくとも一つとを用いてもよい。また、Wを含むガスとして、 $W(N(CH_3)_2)_x$ もしくは $W(N(C_2H_5)_2)_x$ を用い、 SiH_4 もしくは CH_4 のいずれかのガスとの反応によって、 $WSiN_x$ の薄膜を基板に堆積するようにしてもよい。

【0028】（実施形態2）次に本発明の実施形態2について説明する。実施形態2における成膜には、実施形態1と同様、図1のCVD装置を用いた。CVD室1内に設置した基板ホルダ2上に基板3を固定し、基板3を基板ホルダ2により600℃に加熱する。CVD室1を一旦真空排気した後、 WF_6 ガス、メタン、アンモニア

をそれぞれ流量1.2 sccm, 80 sccm, 100 sccmでCVD室1内に導入する。プロセス中のCVD室1内の圧力は、40 Paに設定したとき、基板3への膜の堆積速度は、70 nm/分であった。

【0029】実施形態2において基板3に堆積した膜を分析した結果、組成は WC_xN_y ($x=1.8$, $y=0.2$)であり、また、この膜はアモルファス状であった。次に、実施形態2に係る WC_xN_y 膜15を図4に示す酸化膜の溝に堆積する場合について説明する。

【0030】まず、図4(a)に示すように、酸化膜16に形成した幅0.3ミクロン深さ0.5ミクロンの溝17に WC_xN_y 膜15を堆積する。 WC_xN_y 膜15の膜厚は、溝17の底で20 nmである。

【0031】次に図4(b)に示すように、Cu膜18をCVDにより酸化膜16の全面に堆積する。

【0032】次に図4(c)に示すように、溝17から食み出したCu膜18を化学機械研磨し、溝17内にCu溝配線19を形成する。図4(c)に示す構造のものサンプルとして用いて、配線抵抗と配線間のリーク電流を測定した。

【0033】実施形態2に示す WC_xN_y 膜15のカバレッジ(底の膜厚/上面の膜厚)は、80パーセントであった。一方、比較対象として従来のプラズマCVDによるWN₂膜では、60パーセントのカバレッジであった。

【0034】図5は、本発明の実施形態2に係る WC_xN_y 膜をバリア膜として用いた抵抗13の熱処理温度依存性を表している。比較のため、WF₆ガスと窒素ガスのプラズマCVDによって堆積したWN₂膜を用いた抵抗14も示している。従来のWN₂膜では、800℃から(配線)抵抗14が上昇した。850℃では、急激に抵抗14が増加した。同時に配線間リーク電流特性も劣化した。

【0035】一方、本発明の実施形態2に係る方法で作成した WC_xN_y 膜15の場合、850℃でも(配線)抵抗13の上昇は、見られなかった。また、リーク電流特性も変化しなかった。850℃で熱処理した実施形態2に係る WCN 膜をX線回折で調べたところ、アモルファス構造が保たれていた。

【0036】本実施形態2では、WF₆を用いているが、これに代えて、 $W(N(CH_3)_2)_2$ 、 $W(N(C_2H_5)_2)_2$ を用いても良い。また、メタンを用いているが、これに代えて、エタン、プロパン等の炭化水素のいずれかのガスを用いてもよく、また、シラン、ジクロロシランを用いてもよい。また、アンモニア(NH₃ガス)を用いているが、これに代えて、窒化プラズマ、NH₃プラズマ、窒素ガス、ヒドラジン、ジメチルヒドラジン等の窒素供給源の少なくとも一つとを用いてもよい。また、Wを含むガスとして、 $W(N(CH_3)_2)_2$ 、もしくは $W(N(C_2H_5)_2)_2$ を用い、SiH₄もしくはC

H₄のいずれかのガスとの反応によって、 WC_xN_y の薄膜を基板に堆積するようにしてもよい。

【0037】(実施形態3)図6は、本発明の実施形態3に係る成膜装置を示す構成図である。

【0038】図6に示す本発明の実施形態3は、Wを含む原料ガスをシラン、ジクロロシラン、もしくはメタン、エタン、プロパン等の炭化水素のいずれかのガスと、窒化プラズマ、NH₃プラズマ、窒素ガス、NH₃ガス、ヒドラジン、ジメチルヒドラジン等の窒素供給源の少なくとも一つとを反応させて、 WSi_xN_y 、あるいは WC_xN_y の薄膜を堆積するものであって、前記窒素供給源となる窒素プラズマ、アンモニアプラズマ等を、基板への堆積が行われる箇所から離れた領域で発生させ、これを基板の表面に供給することを特徴とするものである。

【0039】本発明の実施形態3に係るバリア膜の形成方法を実施する図6の成膜装置は、CVD室1に基板ホルダ2が設置されており、基板ホルダ2上に基板3が保持されている。原料ガスであるWF₆ガス5とジクロロシラン6とを基板3の上方からガス吹き出し口20を介して基板3の表面に供給する。ガス吹き出し口20の形は、さまざまな形が可能である。

【0040】実施形態3においては、窒素供給源となる窒素プラズマ、アンモニアプラズマ等を、基板3への堆積が行われる箇所から離れた領域で発生させ、これを基板3の表面に供給するものである。そこで、コーン形状をしたプラズマ吹き出し口22から離れた上流部(図中、上方の位置)にヘリカル共振器23を設置し、ヘリカル共振器23に発信機24から周波数可変の交流電圧を加えることによって、供給された窒素21を励起して窒素プラズマ25を生成する。プラズマ吹き出し口22内の圧力は、CVD室1内の圧力よりも高くなっており、圧力差によって、生成された窒素プラズマは、基板3に吹き付けられる。これによって、反応活性な種が基板3の表面に達する。

【0041】通常のプラズマCVDにおいては、気相中で活性種が反応して堆積するが、本発明では、活性種が反応する前に、基板3に到達し基板表面及びその近傍で初めて反応するため、カバレッジが向上する。CVD室1内の圧力は10 Pa、プラズマ吹き出し口22内の圧力は100 Paとした。また、WF₆の流量は1 sccm、シランの流量は50 sccm、窒素の流量は100 sccmとした。このとき、基板温度400℃でデポレート20 nm/分であった。カバレッジは、幅0.3ミクロン深さ0.5ミクロンの配線溝に対して、70パーセントであり、従来のプラズマCVDと比較すると、10パーセントのカバレッジ改善が見られた。また実施形態3において基板3に堆積した膜を分析した結果、膜の組成は WSi_xN_y ($x=1.7$, $y=0.3$)であり、アモルファス構造であった。

【0042】実施形態3では、ジクロロシランを反応ガ

7
スとして用いたが、シランでも良い。また、窒素の代わりに、より活性なアンモニアプラズマでも良い。アンモニア、ヒドセジン、ジメチルヒドラジンの場合には、反応性が高いため、プラズマを励起しなくても効果がある。

【0043】またシラン、ジクロロシランに代えて、メタン、エタンなどの炭化水素を用いることにより、WC、N、膜を堆積することもできる。プラズマを用いる場合には、基板温度を低温化できるメリットもある。

【0044】また、Wを含むガスとして、W(N(CH₃)₃)₂、もしくはW(N(C₂H₅)₃)₂を用い、SiH₄もしくはCH₄のいずれかのガスとの反応によって、WSi₃N₄の薄膜を基板に堆積するようにしてもよい。

【0045】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、従来のWN_xに比較して、より高温まで安定なアモルファス構造のWSi₃N₄、WC₃N₄膜をカバレッジ良く堆積することができる。

【0046】さらに本発明では、従来のプラズマCVD、スパッタに比べて表面反応を使っているため、カバレッジを向上させることができる。これらのメリットは、さらに微細化されるコンタクト、配線溝などへのバリア膜の形成法として必須の、超薄膜でカバレッジの良い膜(膜厚20nm以下)の形成を実現するものであり、銅配線の採用とともに配線伝送の高速化等、LSIの性能向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態1、2に係るバリア膜の形成方法を実施するための成膜装置を示す構成図である。

【図2】本発明の実施形態1に係るバリア膜の形成方法をコンタクト電極の製造方法に適用した場合を工程順に示す断面図である。

【図3】本発明の実施形態1の効果を示すコンタクト抵抗の熱処理温度による変化を示す図である。

【図4】本発明の実施形態2に係るバリア膜の形成方法を溝配線の製造方法に適用した場合を工程順に示す断面

図である。

【図5】本発明の実施形態2の効果を示す配線抵抗の熱処理温度による変化を示す図である。

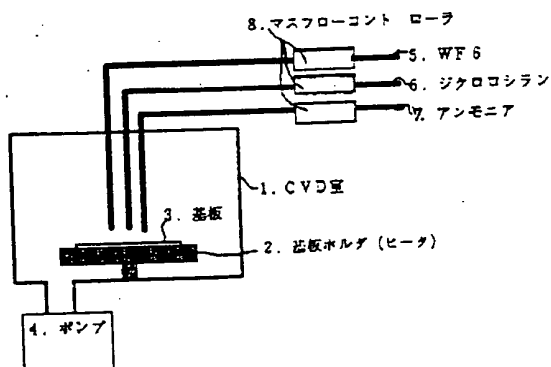
【図6】本発明の実施形態3に係るバリア膜の形成方法を実施するための成膜装置を示す構成図である。

【図7】従来の成膜方法を説明するための成膜装置を示す構成図である。

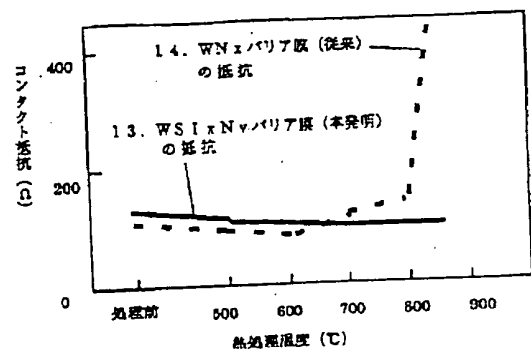
【符号の説明】

- 1 CVD室
- 2 基板ホルダ
- 3 基板
- 4 ポンプ
- 5 WF₆ガス
- 6 ジクロロシランガス
- 7 アンモニアガス
- 8 マスフローコントローラ
- 9 n型Si拡散層
- 10 Ti
- 11 WSi₃N₄
- 12 Cu膜
- 13 WSi₃N₄バリア膜(本発明)の抵抗
- 14 WN_xバリア膜(従来)の抵抗
- 15 WC₃N₄膜
- 16 酸化膜
- 17 溝
- 18 Cu膜
- 19 Cu溝配線
- 20 ガス吹き出し口
- 21 窒素
- 22 プラズマ吹き出し口
- 23 ヘリカル共振器
- 24 発信機
- 25 窒素プラズマ
- 26 電極
- 27 高周波電源

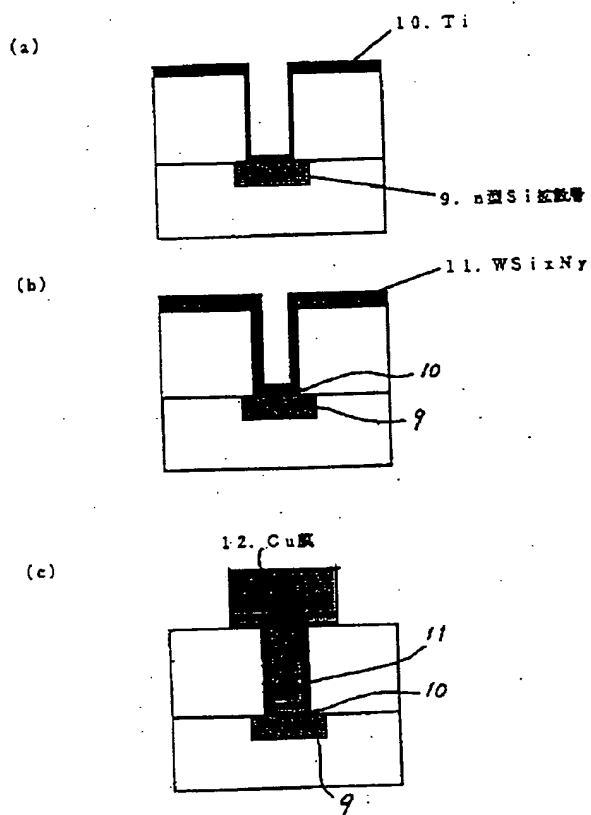
【図1】



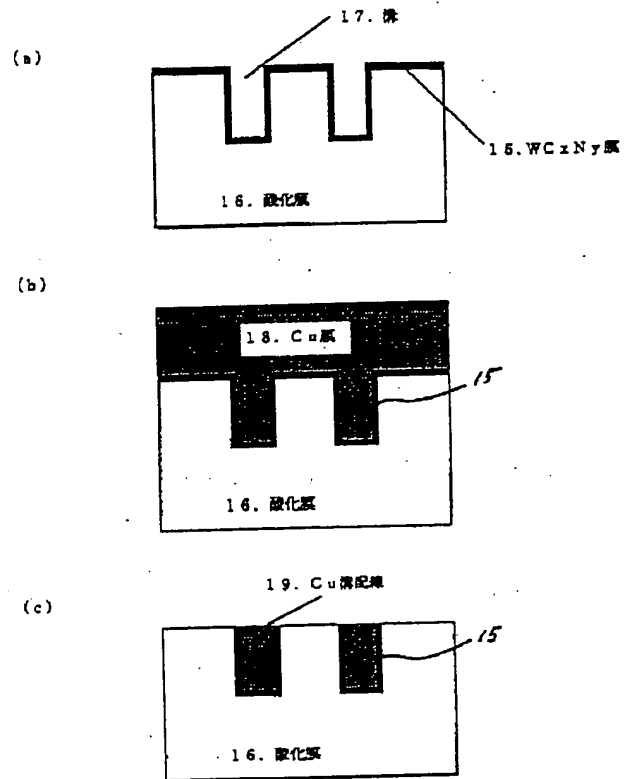
【図3】



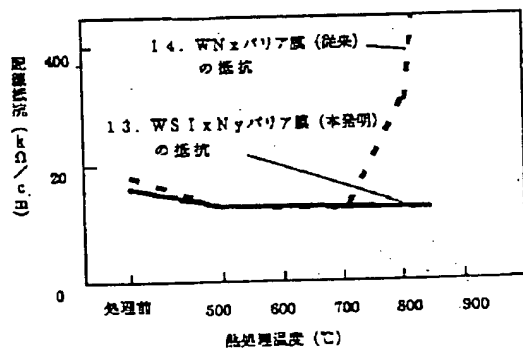
【図2】



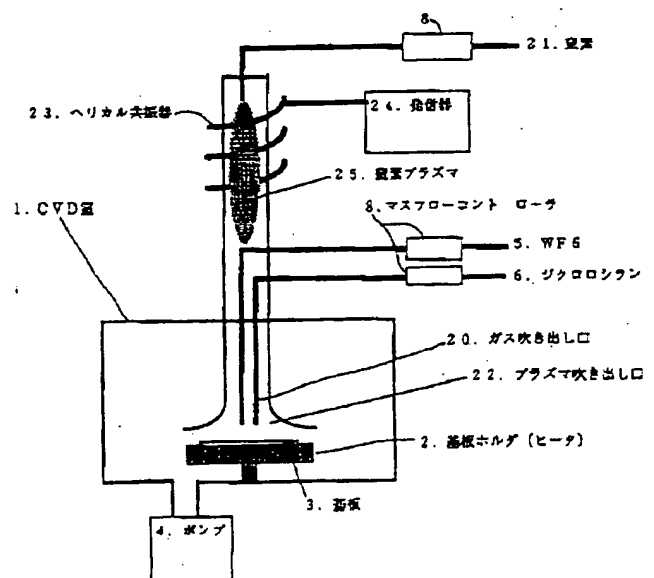
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

